



Licence L3 Chimie
Epreuve de Chimie Moléculaire
et Structurale
Mercredi 17 mai 2023 – Durée 2 h

Les 5 exercices sont indépendants.

Utilisez les spectres de l'énoncé (annotations, interprétations) pour vous aider dans vos réponses.

ATTENTION : la notation prendra en compte le soin apporté à la rédaction de la copie
(orthographe, grammaire, précision du vocabulaire scientifique...).

NOM :

Prénom :

Exercice 1 (Questions de cours) :

Spectrométrie de masse

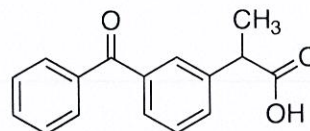
- 1) Donner la définition de la masse exacte et de la masse moyenne.
- 2) Décrire brièvement le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse MALDI/TOF (mode d'ionisation et analyseur).

RMN

- 3) Donner la définition du déplacement chimique δ en ppm.
- 4) Donner la conversion ppm / Hz sur un appareil RMN à 600 MHz (mesure des constantes de couplage).

Exercice 2.

- 1) Prévoir les fragmentations principales du spectre de masse du **kétoprofène**, un anti-inflammatoire non stéroïdien de formule $C_{16}H_{14}O_3$. Le spectre de masse montre notamment la présence de pics à $m/z = 209, 177, 105, 91$ et 77 .

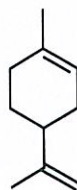


Kétoprofène

Formule : $C_{16}H_{14}O_3$
Masse exacte : 254,0943
Masse moyenne : 254,2850

- 2) Le spectre de masse de **l'heptan-2-one** ($C_7H_{14}O$, masse molaire = $114,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) présente un pic majoritaire à $m/z = 58$. Expliquer la fragmentation privilégiée qui est observée.

- 3) Indiquer les principales fragmentations attendues au niveau du spectre de masse du **limonène**, un hydrocarbure terpénique présent dans de nombreuses huiles essentielles.



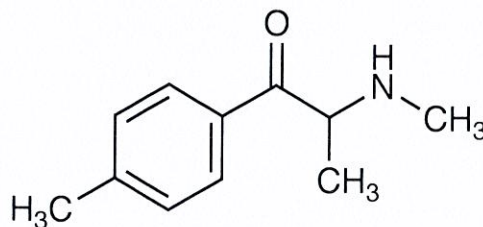
Limonène

Formule : $C_{10}H_{16}$
Masse exacte : 136,1252
Masse moyenne : 136,2380

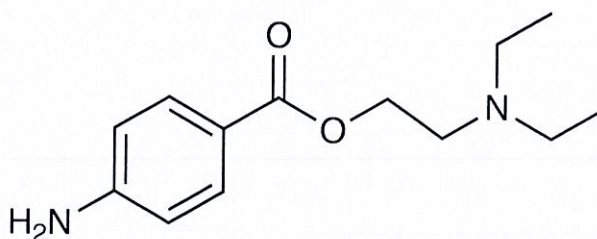
Exercice 3. On s'intéresse aux spectres RMN ^1H de 3 principes actifs.

Mentionner directement sur les 3 structures représentées ci-dessous la multiplicité et l'intégration des signaux attendus en RMN ^1H , *exemple* : (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}}$), (s, 2H)...

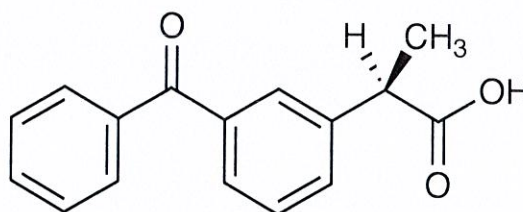
1) **La méphédronne** est un stimulant de synthèse de la classe des amphétamines et des cathinones.



2) **La procaïne** est un anesthésique local de type aminoamide.



3) **Le kétoprofène** est un anti-inflammatoire non stéroïdiens (AINS) utilisé pour traiter la douleur, la fièvre et l'inflammation.

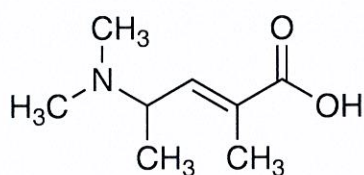


Exercice 4

Les spectres de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) et de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) d'un composé organique X sont donnés ci-après. Quatre structures notées A, B, C et D vous sont proposées.

Identifier, à partir de l'analyse détaillée de ces données de RMN (attribution de tous les sites protons et carbones) la structure exacte du composé X en justifiant votre réponse. Indiquer pour quelle(s) raison(s) les trois autres structures (non retenues) ne sont pas correctes d'un point de vue des données RMN ^1H et ^{13}C .

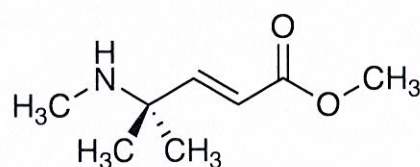
Composé A



Masse exacte : 157,1103

Masse moyenne : 157,2130

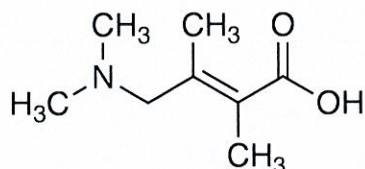
Composé B



Masse exacte : 157,1103

Masse moyenne : 157,2130

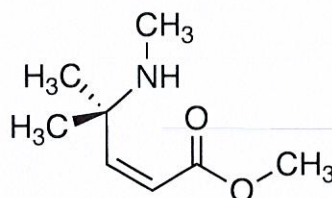
Composé C



Masse exacte : 157,1103

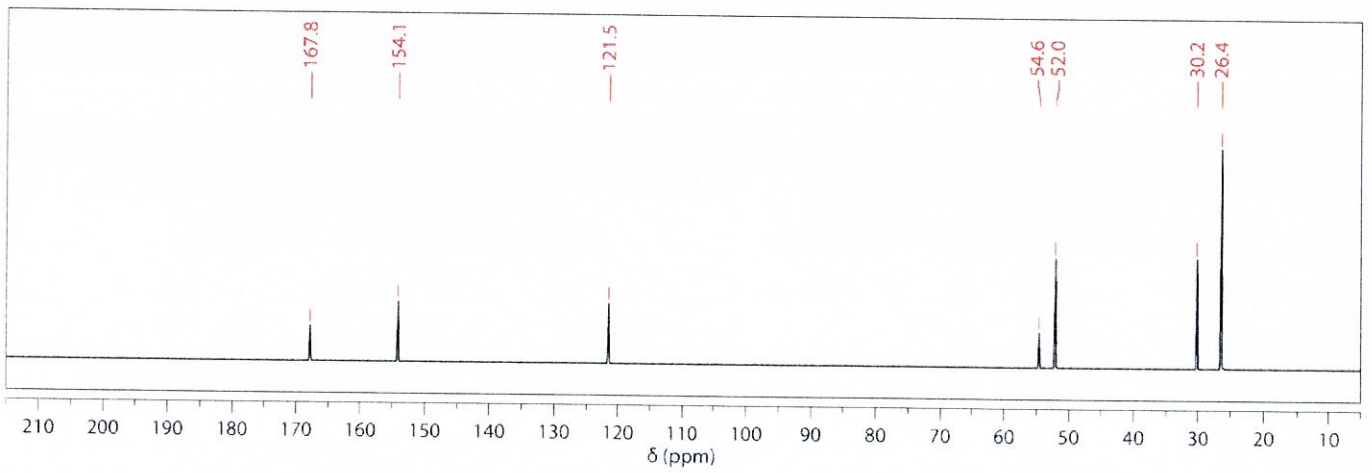
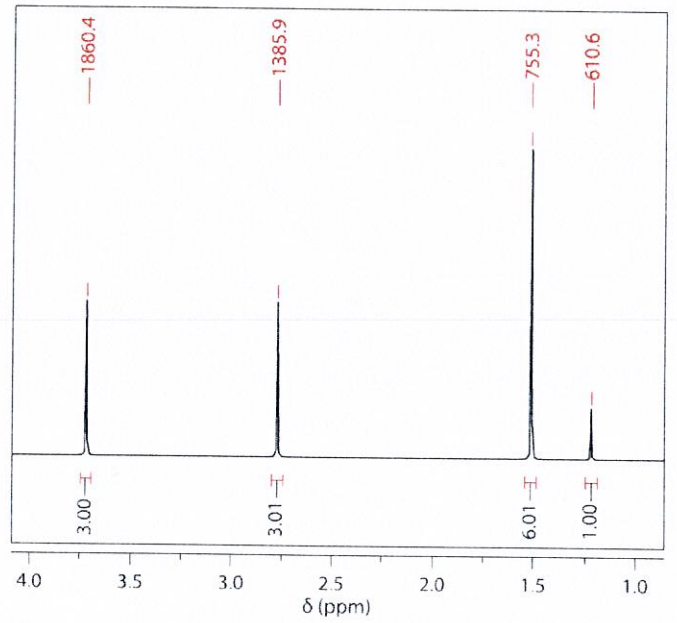
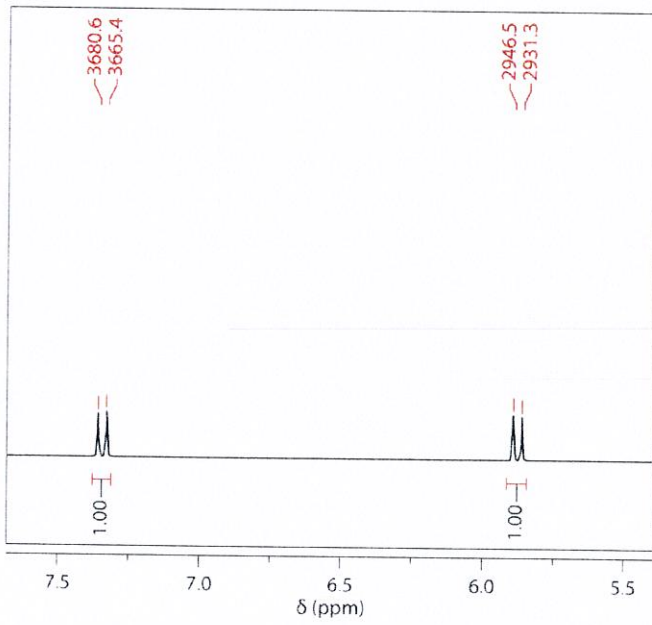
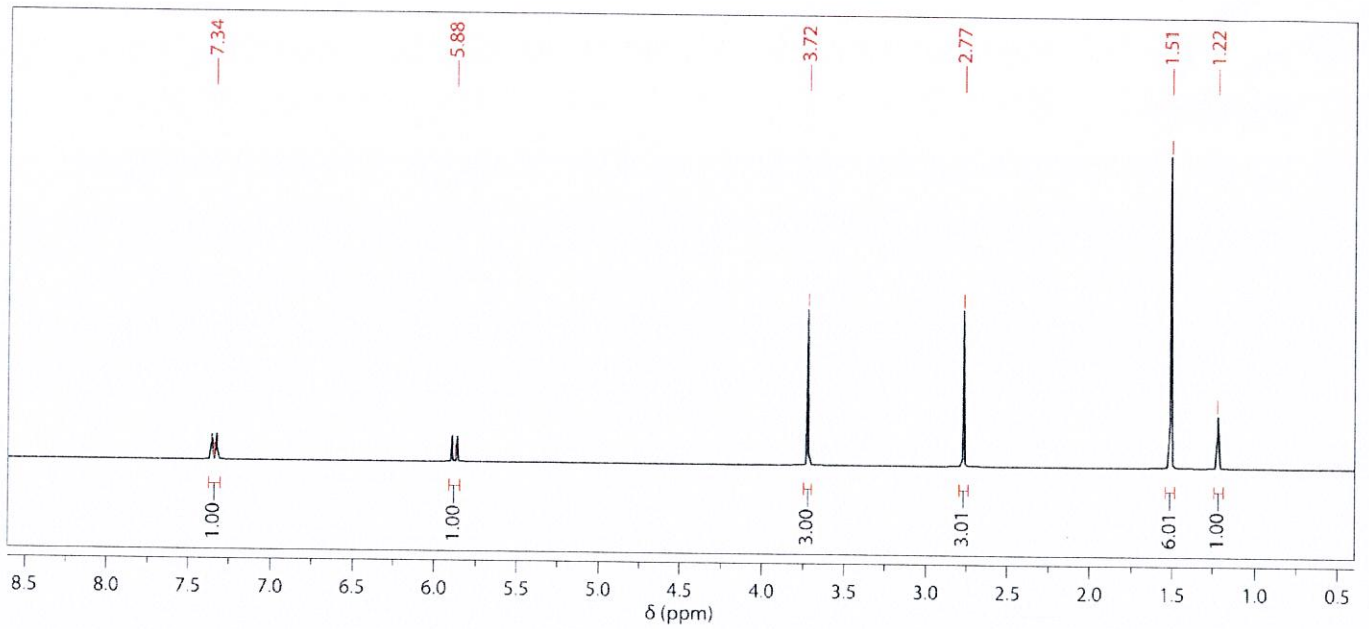
Masse moyenne : 157,2130

Composé D



Masse exacte : 157,1103

Masse moyenne : 157,2130

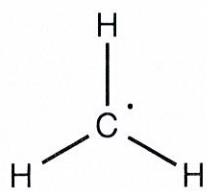


Spectres de RMN ^1H (haut, CDCl₃, 500 MHz) et de RMN ^{13}C (bas, CDCl₃, 125 MHz)

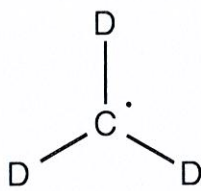
Exercice 5 : RPE

Schématiser les spectres RPE théoriques des 3 radicaux organiques représentés ci-dessous.

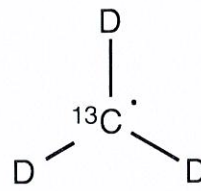
Expliquez les différences observées.



(CH₃·)



(CD₃·)



(¹³CD₃·)

Données : $I_H = \frac{1}{2}$, $I_{^{13}C} = \frac{1}{2}$ et $I_D = 1$